

CLIPPEDIMAGE= JP406025399A

PAT-NO: JP406025399A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06025399 A

TITLE: BASE MATERIAL FOR OPTICAL CARD

PUBN-DATE: February 1, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOKUDA, TOSHIMASA

TAKEMOTO, HIDEKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TEIJIN CHEM LTD

N/A

APPL-NO: JP04179792

APPL-DATE: July 7, 1992

INT-CL (IPC): C08G064/06;B42D015/10
;G06K019/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a base material for
optical card, excellent in heat
resistance, surface hardness, transparency,

melt formability, scratch resistance and low photoelastic modulus, also giving low birefringence, consisting of an aromatic polycarbonate resin having bis(oxyphenylene)fluorene unit.

CONSTITUTION: This base material consists of a polycarbonate resin made up of constituent units of respective formulas I and II (R_1-R_6 are each H, halogen, etc.; W is single bond, alkylidene, etc.; (m) and (n) are each 1-4) and has 1-40 units of the formula I per 100 constituent units and also has the following characteristics: specific viscosity: 0.19-0.63 determined for a solution prepared by dissolving 0.7g of the resin in 100ml of methylene chloride. This resin can pref. be obtained by interfacial polycondensation of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene and another dihydric phenol (pref., bisphenol A) with (C) phosgene, or by ester interchange reaction of the components A and B with diphenyl carbonate.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25399

(43)公開日 平成 6年(1994) 2月 1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/06	N P T	9362-4 J		
B 4 2 D 15/10	5 1 1	9111-2 C		
G 0 6 K 19/06		8623-5 L	G 0 6 K 19/ 00	C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-179792

(22)出願日 平成 4年(1992) 7月 7日

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都港区西新橋 1丁目 6番21号

(72)発明者 徳田 俊正

東京都港区西新橋 1丁目 6番21号 帝人化
成株式会社内

(72)発明者 竹本 英海

東京都港区西新橋 1丁目 6番21号 帝人化
成株式会社内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 光カード用基材

(57)【要約】

【目的】 耐擦傷性が改善された芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる光カード用基材を提供する。

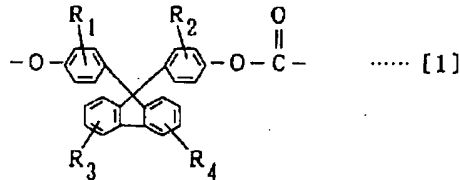
【構成】 9, 9-ビス (4-オキシフェニレン) フル
オレン構造単位を、構成単位 100 単位当り 1~40 単
位含有し且つ比粘度が 0. 19~0. 63である芳香族
ポリカーボネート樹脂よりなる光カード用基材。

1

【特許請求の範囲】

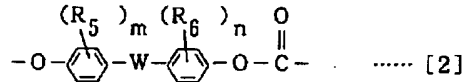
【請求項1】 下記一般式〔1〕

【化1】



〔式中R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているもよい。〕で表される構成単位及び下記一般式〔2〕

【化2】



〔式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R₅及びR₆は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているもよく、m及びnは夫々1～4の整数である。〕で表される構成単位からなり、構成単位100単位当り一般式〔1〕で表される構成単位を1～40単位含有し且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解した溶液の比粘度が0.19～0.63である芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる光カード用基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光カード用基材に関する。更に詳しくは、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を有する芳香族ポリカーボネート樹脂よりなる耐熱性、表面硬度、複屈折の改善された光カード用基材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンにホスゲンやジフェニルカーボネートを反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く用いられている。更に、近年情報の多様化に伴い光学用途、特に光ディスク、光カード等に用いられるようになってきた。光カード等においては特に表面耐擦傷性、低複屈折性が要求され、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂よりも更に優れた表面耐擦傷性、低複屈折性を有する材料の開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は耐擦傷性、複屈折性が改善された芳香族ポリカーボネート樹脂よりな

2

る光カード用基材を提供することを目的とする。

【0004】本発明者は、この目的を達成せんとして鋭意検討を重ねた結果、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を特定量共重合した芳香族ポリカーボネート樹脂が光カード用基材として好適であることを見出し、本発明に到達した。

【0005】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンにカーボネート前駆体を反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂は公知であり、このポリマーが高屈折率で耐熱性が良好なことも知られている。しかしながら、このホモポリマーを合成する際、溶剤に不溶のゲル状物が多量に生成し、溶剤可溶成分の収率は高々60～70%で実用性に乏しいものであった。また、このものを熔融成形しようとした場合、熔融粘度が高すぎて成形できないという問題があった。

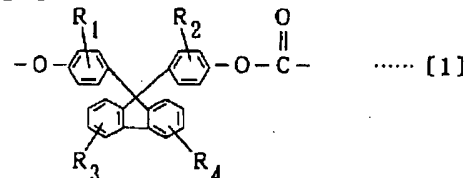
【0006】しかるに、9,9-ビス(4-オキシフェニレン)フルオレン構造単位を特定量共重合した芳香族ポリカーボネート樹脂が、耐擦傷性に優れるばかりでなく、光カード用基材に要求される良好な熔融成形性及び低光弾性率をも示すことは驚くべきことである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式〔1〕

【0008】

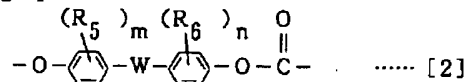
【化3】



【0009】〔式中R₁～R₄は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているもよい。〕で表される構成単位及び下記一般式〔2〕

【0010】

【化4】



【0011】〔式中Wは単結合、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニル基置換アルキリデン基、スルホン基、スルフィド基又はオキシド基であり、R₅及びR₆は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～3のアルキル基であって、同一又は異なっているもよく、m及びnは夫々1～4の整数である。〕で表される構成単位からなり、構成単位100単位当り一般式〔1〕で表される構成単位を1～40単位含有し且つ0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解した溶液の比粘度が0.19～0.63である芳香族ポリカーボネ

ト樹脂よりなる光カード用基材に係るものである。

【0012】本発明で対象とする芳香族ポリカーボネート樹脂は、特に9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン合成時に副生する不純物を極力除去した99. 50%以上の高純度の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン及び他の二価フェノールを使用し、ホスゲンとの界面重縮合又はジフェニルカーボネートとのエステル交換法により得られる。ホスゲンとの反応は、通常酸結合剤及び溶媒の存在下に行う。酸結合剤としては例えばビリジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の水溶液が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えば第三級アミン、第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤としては例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。更に、予め脱気した溶媒を用い、且つ水溶液には少量のヒドロサルファイト等の酸化防止剤を添加し、窒素ガス雰囲気中でホスゲン化するのが好ましい。

【0013】本発明において9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンとの共重合に用いる二価フェノールとしては、例えば4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等があげられる。中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕及び1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン〔通称ビスフェノールAP〕が特に好ましい。また、これらの一種を単独で用いても又は二種以上を併用しても差支えない。共重合方法は、上記の二価フェノール類を同時に用いるか、別々に合成したオリゴマーを混合して重合する等の通常の共重合方法が任意に採用される。かくして得られる芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、塩化メチレンに0. 7g/100mlの濃度に溶解し、20℃で測定した比粘度で示して

0. 19~0. 63の範囲であり、0. 26~0. 45の範囲が好ましい。この比粘度が0. 19未満では成形品が脆くなり、0. 63より高くなると流動性が悪く成形不良を生じ、光学的に良好な成形品が得られ難くなる。

【0014】本発明の光カードは射出成形、圧縮成形、押出成形、注型成形等各種の成形方法により成形されるが、押出成形又は注型成形が最も簡便な方法である。押出成形加工温度は250~350℃が好ましい。注型に用いる溶媒は塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が好ましい。また、他の熱可塑性樹脂シートの表面にコーティングその他の任意の手段により積層して光カード基材とすることもできる。成形に当って、必要に応じて例えばトリフェニルフォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト、ジフェニルヒドロジェンフォスファイト、イルガノックス1076〔ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等のような安定剤、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等のような耐候剤、帯電防止剤、離型剤、染料等を透明性を損なわない範囲で添加してもよい。

【0015】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は重量部及び重量%である。また、比粘度、ガラス転移点(Tg)、流動性(MFR)、全光線透過率及びテーパー摩耗硬度、光弾性定数は下記の方法で測定した。

【0016】比粘度：ポリマー0. 7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した。

ガラス転移点(Tg)：デュボン社製910型DSCにより測定した。

流動性(MFR)：JIS K-7210に準拠して280℃、荷重2. 16kgで10分間に流出したポリマー量(g)で示した。

全光線透過率：ASTM D-1003に準拠して日本電色(株)製Σ80により測定した。

テーパー摩耗硬度：JASO-M330-85 7. 7に準拠して摩耗輪CS-10Fにより荷重500g/輪にて100回回転した前後の△ Heightsを日本電色(株)製Σ80により測定した。

光弾性定数：理研計器(株)製光弾性測定装置PA-150により測定した。

【0017】

【実施例1】ホスゲン吹込管及び還流冷却器を設けた反

5

応槽に純水271部及び48.5%水酸化ナトリウム水溶液17.9部を仕込み、9.9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン0.95部及びビスフェノールAP14.9部を溶解させた後塩化メチレン161部を加え、激しく攪拌しながら20℃でホスゲン7.5部を約40分を要して吹込み反応させた。次いで、内温を30℃に昇温し、p-tert-ブチルフェノール0.487部及び48.5%水酸化ナトリウム水溶液2.2部を加えて乳化させた後、トリエチルアミン0.03部を加えて2時間攪拌を続けて反応を終了した。

【0018】反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈して水洗した後、塩酸で中和し、水洗を繰返して水相の導電率が純水と略等しくなったところで有機相を分離し、塩化メチレンを蒸発させながら粉碎してパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.229、Tgは187℃であった。このパウダーを280℃で押出してペレット化したもののMFRは9.0であった。このパウダーにトリス(ノニルフェニル)ホスファイトを0.03%、イルガノックス1076を0.05%及びステアリン酸モノグリセリドを0.2%加えて280℃の温度で押出して0.6mm厚みのシート状に成形した。このものの全光線透過率は90%、テーパー摩耗試験後の△ヘイズは4.2%、光弾性定数は $79 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ であった。

【0019】

【実施例2】9.9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを1.9部、ビスフェノールAPを14.1部及びp-tert-ブチルフェノールを0.567部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.212、Tgは192℃、MFRは8.5であった。このパウダーに、実施例1と同様の添加剤を加え、実施例1と同様に成形し、評価したところ全光線透過率は89%、テーパー摩耗試験後の△ヘイズは3.8%、光弾性定数は $75 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ であった。

【0020】

【実施例3】9.9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

6

フルオレンを3.8部及びp-tert-ブチルフェノールを0.365部使用し、更にビスフェノールAPに代えてビスフェノールA9.9部使用する以外は実施例1と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.365、Tgは183℃、MFRは6.0であった。このパウダーに実施例1と同様の添加剤を加え、実施例1と同様に成形し、評価したところ全光線透過率は89%、テーパー摩耗試験後の△ヘイズは3.5%、光弾性定数は $68 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ であった。

10 【0021】

【比較例1】比粘度が0.451のビスフェノールAポリカーボネート〔帝人化成(株)製パンライトL-1250〕を実施例1と同様に評価した。Tgは150℃、MFRは8.0、全光線透過率は89%、テーパー摩耗試験後の△ヘイズは4.7%、光弾性定数は $83 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ であった。

【0022】

【比較例2】9.9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを9.5部、ビスフェノールAを6.2部及びp-tert-ブチルフェノールを0.243部使用する以外は実施例3と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.538、Tgは220℃、MFRは熔融流動性が悪く測定不能であった。このパウダーを用いて実施例1と同様に成形しようとしたところ流動性が悪く満足なシートは得られなかった。

【0023】

【比較例3】p-tert-ブチルフェノールを0.081部使用する以外は実施例2と同様にしてパウダーを得た。このパウダーの比粘度は0.769、Tgは175℃、MFRは熔融流動性が悪く測定不能であった。このパウダーを用いて実施例1と同様に成形しようとしたところ比較例2と同様に満足なシートは得られなかった。

【0024】

【発明の効果】本発明の光カード用基材は耐擦傷性に優れ、低複屈折性で且つ成形性、透明性にも優れているので、これらの性質の要求される光カード分野に好適に利用できる。